

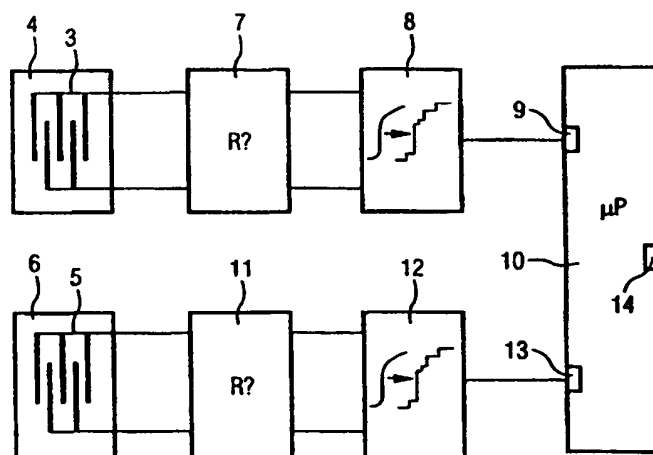


**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>G01N 27/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/56118</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. November 1999 (04.11.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/01201 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 21. April 1999 (21.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 18 474.3      24. April 1998 (24.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BAUSEWEIN, Andreas [DE/DE]; Gartenstrasse 16, D-85416 Langenbach (DE). CHEMISKY, Eric [FR/DE]; Josef-Wiesberger-Strasse 14, D-85540 Haar (DE). MEIXNER, Hans [DE/DE]; Max-Planck-Strasse 5, D-85540 Haar (DE). LEMIRE, Bertrand [FR/DE]; Am Gewerbering 29, D-84069 Schierling (DE). SCHÜRZ, Willibald [AT/DE]; Seilerberg 2, D-93089 Aufhausen (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

**(54) Title:** GAS SENSOR AND THE USE THEREOF

**(54) Bezeichnung:** GASSENSOR UND VERWENDUNG



**(57) Abstract**

The invention relates to a gas sensor comprising first and second sensor regions which are responsive to at least one reactive waste gas component. Said sensor also comprises a catalytic agent for converting reactive waste gas components with a catalytic activity which is greater in the first sensor region. The invention should enable an especially precise and, however, quick measuring of the lambda value over a broad band and also in the case of external disturbances caused by an unfavorable signal/noise ratio. To this end, the first sensor region comprises pores in which traces of at least one catalytically active substance used as a catalytic agent are provided.

### (57) Zusammenfassung

Es wird ein Gassensor mit ersten und zweiten auf wenigstens eine reaktive Abgaskomponente ansprechenden Sensorbereichen und einem Katalysemittel zur Umsetzung reaktiver Abgaskomponenten mit beim ersten Sensorbereich höherer katalytischer Aktivität beschrieben. Es soll breitbandig eine besonders präzise und dennoch schnelle Messung des Lambdawertes auch bei durch externe Störungen ungünstigem Signal/Rausch-Verhältnis erlaubt werden. Dazu weist der erste Sensorbereich Poren auf, in welchen Spuren wenigstens einer katalytisch aktiven Substanz als Katalysemittel vorhanden sind.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

## Gassensor und Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit Lambdasonden zur Abgasmessung und betrifft insbesondere einen Gassensor nach dem Oberbegriff des Anspruch 1 und ein Verfahren zur Verwendung eines Gassensors nach dem Oberbegriff des unabhängigen Verfahrensanspruches.

10

Lambdasonden werden im Automobilbereich eingesetzt, um das Verhältnis von Treibstoff zu Luft zu überwachen, damit im Motor der eingeführte Treibstoff vollständig umgesetzt wird, ohne daß überschüssige Luft in den Verbrennungsraum gelangt.

15 Bei Luftüberschuß reagiert in der Verbrennungswärme Luftsauerstoff mit Luftstickstoff zu Stickoxiden und der Schadstoffausstoß des Motors steigt an. Luftmangel hingegen führt zu unvollständiger Treibstoff-Verbrennung und ist daher ineffektiv.

20

Ein Maß für die Zusammensetzung des Luft-Treibstoffgemisches ist der sogenannte Lambda-Wert. Er ist bei exakt richtigem Verhältnis von Treibstoff zu Luft genau eins. Wird zuviel Sauerstoff für eine gegebene Treibstoffmenge in den Motor

25 eingeführt, ist der Lambda-Wert größer als 1; im Hinblick auf den Treibstoffmangel spricht man vom „Magerbetrieb“, des Motors. Hier verläßt der überschüssige Sauerstoff den Verbrennungsraum und der Sauerstoffgehalt im Abgas ist mit einem Sauerstoffpartialdruck, der typisch im Prozentbereich liegt,

30 hoch. Wird hingegen zuwenig Sauerstoff für eine gegebene Treibstoffmenge eingeführt, ist Lambda kleiner 1; man spricht von einem „fetten Gemisch“. Der Luftsauerstoff wird unter diesen Bedingungen praktisch vollständig umgesetzt, so daß

der Sauerstoffpartialdruck im Abgas um mehrere Größenordnungen niedriger ist als bei Magerbetrieb.

- Eine bekannte Anordnung zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes wird in der DE 42 03 522 C1 offenbart. Dabei wird vorgeschlagen, eine O<sub>2</sub>-Sensoranordnung auf der Basis halbleitender Metalloxide vorzusehen, deren Leitfähigkeit bei erhöhter Temperatur vom Sauerstoffpartialdruck abhängt und in welcher die Sensoranordnung zwei Metalloxid-Einzelsensoren aufweist, die im beabsichtigten Meßbereich eine unterschiedliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, hingegen eine weitgehend gleiche Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigen, die sich im gebildeten Quotienten der Leitfähigkeitsmeßsignale beider Sensoren weitgehend heraushebt. Dabei können die Sensoren so gewählt werden, daß ihre Kennlinien, d.h. die Abhängigkeit ihrer Leitfähigkeit von der Sauerstoffkonzentration, entgegengesetzt verlaufen, wobei sich über weite Bereiche in doppeltlogarithmischer Auftragung lineare Kennlinien ergeben, aber auch das übliche Kennlinien-Minimum auftreten kann. Eine Verwendung des Sensors zur Abgasmessung wird nicht erwähnt.
- 20 Aus der DE 38 33 295 A1 ist eine Sensoranordnung bekannt, in welcher zwei Metalloxid-Widerstände vorgesehen sind und zur Temperaturkompensation dem einen Metalloxid-Widerstand ein Shunt-Widerstand zugeordnet ist. Die Schrift befaßt sich nicht mit der katalytischen Aktivierung von Gassensoren.
- 25 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 91 116 715 ist ein Abgassensor zur Regelung von Brennkraftmaschinen bekannt, worin eine Sensoreinheit als Kombination zweier Sensorelemente vorgesehen ist, die auf einem gemeinsamen Substrat angeordnet sind, wobei das eine Sensorelement auf sich eine Katalysatorschicht trägt und dazu bestimmt ist, den Sauerstoffpartialdruck zu messen, nachdem sich das Abgas beispielsweise an der Sensorelektrode vollständig ausreagiert hat und wobei das andere Sensorelement, das keine Katalysatorschicht auf sich trägt, gleichzeitig den Sauerstoffpartialdruck im Abgas ohne die katalytische Einstellung stöchiometrischer Verhältnisse mißt und wobei das Differenzsignal der Signale aus dem

einen Sensorelement und dem anderen Sensorelement ein direktes Maß für die Unvollständigkeit der Verbrennung in der Brennkraftmaschine bildet. Die Sensor-Elemente sollen in ihrem Aufbau mit Ausnahme der Katalysatorschicht auf dem Sensorelement identisch sein und die zwei Sensorelektrodenpaare zur Gewinnung des Differenzsignals gegeneinander geschaltet sein. Die Differenzschaltung ergibt jedoch vielfach ein nur kleines Ausgangssignal, welches dementsprechend empfindlich auf Einstreuungen und dergleichen ist. Zudem ist der Signalsprung beim Punkt Lambda gleich 1,0 durch die Differenzbildung weitgehend unterdrückt.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, Neues für die gewerbliche Anwendung zu schaffen und insbesondere, aber nicht ausschließlich, breitbandig eine besonders präzise und dennoch schnelle Messung des Lambdawertes auch bei durch externe Störungen ungünstigem Signal-Rauschverhältnis zu erlauben.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung wird durch die unabhängigen Ansprüche gelöst, deren bevorzugte Ausführungsformen in den abhängigen Ansprüchen angegeben sind.

Erfindungsgemäß weist am Gassensor zumindest ein Sensorbereich Poren auf, in welchen eine katalytisch aktive Substanz als Katalysemittel direkt eingebracht ist. Weil die Abgase sofort auf den Sensorbereich gelangen, ohne zuvor durch eine separate Katalyseschicht treten zu müssen, spricht der Sensor einerseits besonders schnell an, erlaubt aber andererseits zugleich eine besonders präzise Messung, da keine diffusionshemmende Schicht vorliegt, über welche hinweg sich ein meßwertverfälschender Sauerstoffgradient aufbauen könnte.

Besonders bevorzugt wird der Gassensor mit zwei identischen Sensorbereichen etwa durch Siebdruckverfahren mit Strontiumtitanat-Schichten hergestellt, wobei in die so gebildeten Dickschichtporen des einen Sensorbereiches Spuren wenigstens eines Platinmetalls als katalytisch aktives Material einge-

bracht werden. Das Platinmetall kann als platinmetallhaltiges Fluid auf die Dickschicht aufgetropft werden, worauf es kapillar in die Poren eindringt. Nach Trocknung kann der Rückstand in den Poren thermolysiert werden. So wird eine im wesentlichen homogene Aktivierung des Sensorbereiches über die gesamte Schichtdicke erzielt.

Die Erfindung offenbart weiter ein Verfahren zur Verwendung eines Gassensors als Lambdasonde; der Gassensor weist zwei resistive Sensorbereiche auf, die auf wenigstens eine reaktive Abgaskomponente ansprechen, sowie ein Katalysemittel zur Umsetzung der reaktiven Abgaskomponente mit an einem Sensorbereich höherer katalytischer Aktivität. Beide Sensorbereiche ändern ihren Widerstand im Bereich um  $\lambda=1$  sprunghaft. Wegen der unterschiedlichen katalytischen Aktivität variieren die beiden Sensorsignale aber unterschiedlich mit  $\lambda$ : Der Widerstand einer katalytisch stark aktivierten Schicht fällt unterhalb  $\lambda=1$  zum Fetten hin monoton ab, ändert sich im Mageren aber kaum. Bei einer allenfalls wenig aktivierten Schicht ist es umgekehrt; im Mageren oberhalb von  $\lambda=1$  steigt ihr Schichtwiderstand mit  $\lambda$  deutlich an, aber im Fetten ändert er sich kaum. Erfindungsgemäß werden die beiden unterschiedlichen Sensorsignale parallel so ausgewertet, daß die Gesamtsignaländerung des Parallelauswertungssignals in einem ersten Abgasgemischbereich von Änderungen des ersten Sensorsignals und in einem zweiten Abgasgemischbereich von Änderungen des zweiten Sensorsignals dominiert wird. Bei den Abgasgemischbereichen kann es sich insbesondere um die Bereiche oberhalb bzw. unterhalb von  $\lambda=1$  handeln.

Die erfindungsgemäße Parallelauswertung der beiden Sensorsignale ermöglicht die gewünschte breitbandige Messung von Lambda, bei welcher nicht nur die Richtung der Abweichung vom Idealwert  $\lambda=1$ , sondern auch deren Größe festgestellt werden kann. Zugleich ist der Signalhub auch unter ungünstigen Bedingungen stets noch so groß, daß der Übergang vom Fetten zum Mageren unter allen Bedingungen sicher erkannt wird.

Eine bevorzugte Parallelauswertung basiert auf der Verwendung einer Logikschaltung, welcher die beiden Sensorsignale unabhängig voneinander zugeführt werden. Die Logikschaltung stellt anhand wenigstens eines der beiden Sensorsignale fest, ob sich das Abgasgemisch im ersten oder zweiten Abgasmischungs-  
bereich befindet und gibt im Ansprechen auf den festgestellten Abgasmischungs-  
bereich ein Ausgangssignal aus, welches jeweils von einem der beiden Sensorsignale dominiert wird.

Die Logikschaltung kann eine mit  $\lambda$  variierende Gewichtung der beiden Signalanteile vornehmen, wobei zum Mageren und Fetten jeweils einer der Gewichtungskoeffizienten gegen 1 strebt und wobei um den Punkt  $\lambda=1$  beide Sensorsignale gleich stark gewichtet sind. Dies ist mit „unscharfer Logik„ realisierbar.

Die Logikschaltung kann auch als Multiplexer arbeiten, dessen für die Durchschaltung gewählter Eingangskanal davon abhängt, ob das gerade durchgelassene Signal einen hohen oder niedrigen Widerstandswert repräsentiert. Wahlweise kann auch ein Signal zur Auswertung fest mit einem Komparator verbunden sein, der feststellt, auf welcher Seite des Sprunges der Widerstandswert liegt. Im Ansprechen auf den Komparatorausgang kann das an den Multiplexerausgang zu legende Signal ausgewählt werden. Die Parallelauswertung besteht demnach in der Weiterleitung des ausgewählten Signals beider dem Multiplexer parallel zugeführter Signale.

Die Sensorsignale müssen der Logikschaltung nicht direkt zugeführt werden, sondern können zuvor wie erforderlich aufbereitet, insbesondere verstärkt und/oder digitalisiert werden. Die getrennte Signalverarbeitung der Sensorsignale aus beiden Sensorbereichen ist vorteilhaft, um durch getrennte Verarbeitung der Sensorsignale eine optimale Anpassung der Verstärkung, des Eingangswiderstandes usw. an die jeweilige Sensorschicht zu erlauben, was das Signal-/Rauschverhältnis verbesser-

sert. Wahlweise kann aus Kostengründen ein Multiplexer aber auch vor der Signalkonditionierungsbeschaltung angeordnet werden.

- 5 Alternativ kann anstelle der Logikschaltung auch eine einfache elektrische Parallelschaltung der Sensorsignale erfolgen. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn eine preiswerte Lambdasonden-Anordnung gewünscht ist und die Widerstandswerte beider sensitiver Schichten sich näherungsweise entsprechen.

10

- Obwohl das Verfahren bevorzugt mit einem Gassensor der vorliegenden Erfindung ausgeführt wird, welcher direkt katalytisch aktiviert ist, d.h. dessen Sensorbereiche mit einer katalytisch aktiven Substanz versehen sind, ist es ebenfalls  
15 möglich, einen Gassensor zu verwenden, in welchem auf dem ersten Sensorbereich als Katalysemittel einfach eine katalytisch aktive Deckschicht aufgebracht ist.

- Die Erfindung wird im folgenden durch weitere Ausführungsbeispiele anhand der schematischen Zeichnungen beschrieben. In  
20 diesen zeigen:

- Figur 1 einen Gassensor gemäß der vorliegenden Erfindung;  
Figur 2 den Widerstandsverlauf von Strontiumtitanatschichten mit unterschiedlicher katalytischer Aktivierung  
25 bei variierendem Lambda-Wert und  
Figur 3 eine Sensoranordnung der vorliegenden Erfindung.

- 30 Nach Figur 1 umfaßt ein allgemein mit 1 bezeichneter Gassensor 1 ein Trägersubstrat 2, auf welchem über einer ersten per se bekannten interdigitalen Elektrodenstruktur 3 ein erster Sensorbereich 4 aus Strontiumtitanat aufgetragen ist und auf welchem über einer zweiten interdigitalen Elektrodenstruktur  
35 5 ein zweiter Strontiumtitanat-Sensorbereich 6 räumlich und elektrisch getrennt vom ersten Strontiumtitanat-Sensorbereich 4 angeordnet ist.



Das Trägersubstrat 2 ist vorzugsweise aus einem elektrisch gut isolierenden, inerten und hitzebeständigen Material wie Aluminiumoxid hergestellt und umfaßt Temperaturfühler, eine  
5 Heizungsanordnung und dergleichen wie erforderlich und per se bekannt (nicht gezeigt).

Die Strontiumtitanat-Bereiche 4 und 6 sind bevorzugt in Dickschicht-Technik, etwa durch Siebdruckverfahren, aufgetragen,  
10 wodurch sie porös sind. Beide Sensorbereiche 4 und 6 sind zunächst identisch hinsichtlich der Schichtdicke und -zusammensetzung. Im ersten Sensorbereich 4 sind jedoch Spuren eines katalytisch aktiven Materials wie Titandioxid oder Platinmetall-Spuren eingebracht. Die Einbringung von Platinmetallspu-  
15 ren kann erfolgen, indem eine flüssige Lösung einer Platinmetall-Verbindung wie gelöster Hexachloroplatinsäure auf den Sensorbereich 4 aufgetropft, gemäß einem vorbestimmten Temperaturprofil getrocknet und der Rückstand dann thermolysiert wird, so daß sich in der gesamten Schicht Platinmetallspuren  
20 abscheiden.

In einem praktischen Ausführungsbeispiel wurde ein Gassensor mit Strontiumtitanat-Sensorbereichen, welche in Dickschicht-Technik durch Siebdrucktechnik aufgetragen wurde, im ersten  
25 Sensorbereich mit 80 µg Platin bei einer Sensorbereichsgröße von 20µm Dicke und 5 mm X 3 mm Fläche aktiviert. Die 80 µg Platin wurden in Form einer 26%igen Hexachloroplatinsäurelösung eingebracht.

30 Der Sensorbereich 6 ist vorzugsweise frei von einer solchen katalytischen Aktivierung. In diesem Fall umfaßt das Katalysemittel nur die katalytisch aktive Substanz im ersten Sensorbereich 4. Wahlweise kann der zweite Sensorbereich 6 ebenfalls mit katalytischer Aktivierung versehen werden, deren  
35 katalytische Aktivität aber durch Einbringen einer kleineren Menge katalytisch aktiver Substanz niedrig gehalten wird. Dies bewirkt eine Vor-Alterung des Sensors: durch Reaktion

von Abgaskomponenten mit dem Schichtmaterial können sich darin nach und nach katalytisch aktive Substanzen bilden, was allmählich das Ansprechverhalten einer nichtaktivierten Schicht ändern würde; die geringe Aktivierung nimmt dies vorweg, ohne  
5 den erfindungsgemäßen Effekt zu stören.

Nach Fig. 2 ergibt die in beiden Schichten unterschiedliche katalytische Aktivierung einen jeweils deutlich anderen Widerstandsverlauf in Abhängigkeit vom Lambdawert.

10

Nach Figur 2 fällt die punktiert gezeichnete Widerstandskennlinie eines mit 80 µg Platin auf das vorgenannte Volumen bereits stark aktivierten Strontiumtitanat-Sensorbereiches im Fetten unterhalb  $\lambda < 1$  mit sinkendem Lambda monoton, während  
15 sie im Mageren oberhalb des Sprungbereiches bei  $\lambda > 1$  praktisch konstant ist. Im Gegensatz dazu zeigt die mit Dreiecken und Punkten gezeichnete Widerstandskennlinie eines Sensorbereiches ohne Platinaktivierung einen monotonen Anstieg im Bereich  $\lambda$  größer 1,0, während sich sein Widerstandswert im Fetten unterhalb  $\lambda < 1$  praktisch nicht ändert. Der Einfluß einer  
20 nur geringen katalytischen Aktivierung ist am Beispiel einer mit 40 µg Platin auf das angegebene Volumen aktivierten Schicht gezeigt. Die gestrichelt gezeichnete Kurve entspricht im Mageren oberhalb von Lambda gleich 1 noch nahezu dem  
25 nichtaktivierten Fall.

Wenn der katalytisch stark aktivierte und der nichtaktivierte Sensorbereich parallel geschaltet werden, ergibt sich die in Figur 2 durchgezogen gezeichnete Kennlinie als Parallelauswertungssignal. Zur Auswertung der fest parallel geschalteten  
30 Anordnung können die Sensorbereiche mit einer entsprechenden Widerstandsmeßeinrichtung verbunden sein. Die Änderungen der Parallelauswertung, d.h. die Steigung des Gesamtsignals im Fetten, entsprechen praktisch der Steigung, welche mit dem  
35 Sensorbereich 4 mit katalytisch stark aktivem Katalysemittel erfaßt wird, während die Steigung des Gesamtsignals im mageren Mischungsbereich etwa dem Verlauf folgt, wie er bei dem

Sensorbereich 6 ohne katalytische Aktivierung erfaßt wird. Zugleich weist das Parallelauswertungssignal einen deutlich ausgeprägten Sprung bei  $\lambda=1$  auf, hat also einen großen Signalhub.

5

Die Parallelschaltung ergibt so eine sich monoton ändernde Widerstands-Kennlinie, an welcher bei variierendem Lambdawert auch die Größe einer Abweichung vom Sollwert  $\lambda=1$  bestimmbar ist.

10

Insbesondere, wenn die Widerstandswerte der Schichten bei Variation des Lambdawertes nicht den in etwa selben Widerstandsbereich überdecken, kann weiter zur Auswertung eine Auswerteschaltung wie in Figur 3 verwendet werden.

15

Nach Figur 3 wird der über die interdigitale Elektrodenstruktur 3 erfaßte Widerstand des ersten Sensorbereiches 4 einer Widerstandsmeßstufe 7, einer Digitalisierstufe 8 mit einem Analog-Digital-Wandler zugeführt und dann in digitalisierter Form an einen ersten Eingang 9 eines Mikroprozessors 10 angelegt. Entsprechend wird der über die interdigitale Elektrodenstruktur 5 erfaßte Widerstand des zweiten Sensorbereiches 6 einer Widerstandsmeßstufe 11 und einem Analog-Digital-Wandler 12 zugeführt, dessen Ausgangssignal in einen zweiten Eingang 13 des Mikroprozessors 10 geführt sind. Die Widerstandsmeßstufen 7 und 11 sind für die Messung der unterschiedlichen Widerstandsbereiche der beiden Sensorbereiche jeweils optimal ausgelegt und angepaßt.

30

Der Mikroprozessor 10 ist so programmiert, daß er an seinem Ausgang 14 ein Signal bereit stellt, welches unterhalb eines vorgegebenen Lambdawertes nur vom Widerstand des Sensorbereiches 4 abhängt, bei welchem das Katalysemittel durch die größere Menge an Platinmetallspuren im Sensorbereich eine hohe katalytische Aktivität aufweist. Der Mikroprozessor 10 gibt weiter an seinem Ausgang 14 im Bereich Lambda größer Eins ein Ausgangssignal aus, welches ausschließlich vom Widerstands-

35

wert am Sensorbereich 6 abhängt, wie er dem Mikroprozessor 10 am Signaleingang 13 signalisiert wird. Das am Ausgang 14 des Mikroprozessors 10 bereitgestellte Signal kann zur Regelung der Luft- und/oder Treibstoffzufuhr verwendet werden.

5

Die Gassensoranordnung der vorliegenden Erfindung wird wie folgt betrieben:

10 Nach Einbau der Gassensoranordnung 1 in einen Abgaskanal und Anschluß des Gassensors an externe Beschaltung wie erforderlich, insbesondere Verbindung seiner Heizungsstruktur mit einer Spannungsquelle, seines Temperaturfühlers mit einer Temperaturmeßanordnung und Beschaltung der Elektroden 3 und 5 mit der Widerstandsmeßstufe 7 bzw. 11 wird der Motor gestartet. Im Betrieb, etwa beim Warmlaufen des Motors nach einem  
15 Kaltstart oder bei Lastwechseln ändert sich die dem Motor zugeführte Luft-Treibstoffmischung in ihrer Zusammensetzung.

20 Dabei finde beispielsweise ein Wechsel vom Fetten zum Mageren statt.

Der Mikroprozessor 10 erfaßt zunächst durch eine logische Vergleichsschaltung, daß das an seinem Eingang 9 anliegende Signal einen niedrigen Widerstand des Sensorbereiches 4 an-  
25 zeigt; der Motor wird somit im Fetten noch unterhalb des Sprungwertes betrieben. In diesem Lambdabereich zeigt lediglich die Widerstandskennlinie des ersten Sensorbereiches 4, welcher mit katalytisch aktiven Platinmetallspuren versehen ist, eine merkliche Steigung, wohingegen die Widerstandskenn-  
30 linie des Sensorbereiches 5 weitgehend flach verläuft. Der Mikroprozessor 10 entscheidet aufgrund des Widerstandswertes der am Bereich 4 gemessenen Kennlinie, daß das am Signaleingang 9 erhaltene Signal als Gesamtausgangssignal des Gassensors an den Ausgang 14 gelegt wird.

35

Wenn sich dann der Lambdabereich ändert, in welchem der Motor betrieben wird, steigt der Widerstand des Sensorbereiches 4

an, bis er sich im Bereich des Punktes Lambda gleich 1,0 sprungartig ändert. Im Mikroprozessor 10 wird dabei ein Ansteigen des Widerstandswertes über einen im Sprungbereich liegenden Schwellwert festgestellt, worauf feststeht, daß das dem Motor zugeführte Treibstoffgemisch zu mager ist. Im Ansprechen auf den Widerstandssprung gibt der Mikroprozessor 10 als Ausgangssignal 14 das am Eingang 13 detektierte, dem Widerstand von Sensorbereich 6 entsprechende Signal aus. Aus diesem Signal wird in einer nachgeschalteten Regelung eine quantitative Aussage darüber abgeleitet, um wieviel das Treibstoffgemisch zu mager ist. Wahlweise kann eine Signalverarbeitung auch im Mikroprozessor 10 erfolgen, etwa um aus dem Widerstandswert sofort eine Aussage über den Lambdawert und/oder eine erforderliche Nachregelung zu gewinnen.

Wenn der Motor wieder in den mageren Bereich zurück geregelt wird oder durch einen Lastwechsel dahin gelangt, wird dies am Mikroprozessor 10 anhand des vom Sensorbereich 6 stammenden Signals, das sich bei  $\Lambda = 1$  sprungartig ändert, detektiert und es wird nun wieder das dem Widerstand des Sensorbereiches 4 entsprechende Signal an den Ausgang 14 durchgeschaltet werden. Bevorzugt wird mit Hysterese umgeschaltet, um eine Schwingneigung zu unterdrücken.

Auf diese Weise wird das Auswertesystem für die beiden Sensoren stets auf dem jeweiligen Ast der jeweiligen Lambdakennlinie betrieben, wo eine besonders ausgeprägte Änderung gemessen werden kann.

Während die vorliegende Beschreibung sich auf einen Sensor in Dickschichttechnik bezieht, ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Verwendung eines Gassensors auch mit Sensoren durchführbar, die mit einer katalytisch aktiven Schicht über wenigstens einem Sensorbereich vorgesehen sind.

Weiter ist es möglich, anstelle einer Logikschaltung 10, die stets nur das Signal entweder vom Sensorbereich 4 oder von

Sensorbereich 6 weiterschaltet, eine Anordnung vorzusehen, welche die Signale beider Sensorbereiche entsprechend einem oder beider augenblicklicher Widerstandswerte gewichtet.

- 5 Anstelle einer Logikschaltung mit Mikroprozessor ist auch ein Aufbau mit diskreten Bauelementen möglich.

## Patentansprüche

1. Gassensor mit ersten und zweiten auf wenigstens eine reaktive Abgaskomponente ansprechenden Sensorbereichen und einem Katalysemittel zur Umsetzung reaktiver Abgaskomponenten mit beim ersten Sensorbereich höherer katalytischer Aktivität, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Sensorbereich Poren aufweist, in welchen Spuren wenigstens einer katalytisch aktiven Substanz als Katalysemittel vorhanden sind.
2. Gassensor nach dem vorhergehenden Anspruch, worin auch der zweite Sensorbereich Poren aufweist und die Konzentration katalytisch aktiver Substanz geringer als in der ersten Schicht ist.
3. Gassensor nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Konzentration an katalytisch aktiver Substanz im zweiten Sensorbereich Null ist.
4. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin als katalytisch aktives Material ein Platinmetall verwendet wird, welches insbesondere durch Thermolyse einer in Fluidform in die Poren eingebrachten platinhaltigen Verbindung erzeugt ist.
5. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Sensorbereich durch eine resistive Halbleiterschicht realisiert ist.
6. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Sensorbereich als Halbleiter-Dickschicht, insbesondere durch Siebdruck unter Porenbildung hergestellt ist.
7. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Sensorbereich aus Strontiumtitanat hergestellt ist.

8. Gassensoranordnung mit einem Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Parallelauswerteschaltung zur Parallelauswertung der Widerstandswerte beider Sensorbereiche.

5

9. Verfahren zur Verwendung eines Gassensors mit zwei resistiven Sensorbereichen für wenigstens eine reaktive Abgaskomponente und einem Katalysemittel zur Umsetzung der reaktiven Abgaskomponente mit einem Sensorbereich höherer katalytischer Aktivität als Lambdasonde, dadurch gekennzeichnet, daß die sich mit dem Abgasgemisch ändernden Sensorsignale beider Sensorbereiche so parallel ausgewertet werden, daß die Gesamtsignaländerung des Parallelauswertungssignals in einem ersten Abgasgemischbereich von Änderungen des ersten Sensorsignals und in einem zweiten Abgasgemischbereich von Änderungen des zweiten Sensorsignals dominiert werden.

10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die beiden Sensorsignale direkt oder indirekt einer Logikschaltung zugeführt werden, mit der Logikschaltung anhand wenigstens eines Sensorsignals festgestellt wird, ob das Abgasgemisch im ersten oder zweiten Abgasgemischbereich liegt und ein Ausgangssignal im Ansprechen auf die Feststellung ausgegeben wird, welches im ersten Abgasgemischbereich nur vom ersten Sensorsignal und im zweiten Abgasgemischbereich nur vom zweiten Sensorsignal abhängt.

11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die indirekte Zuführung der Sensorsignale zur Logikschaltung umfaßt, daß die Sensorsignale verstärkt und/oder digitalisiert werden.

12. Verfahren nach Anspruch 9, worin beide Sensorbereiche zur Verknüpfung parallel geschaltet werden.



1/2

FIG 1

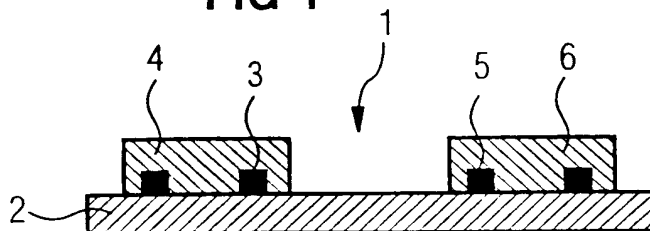
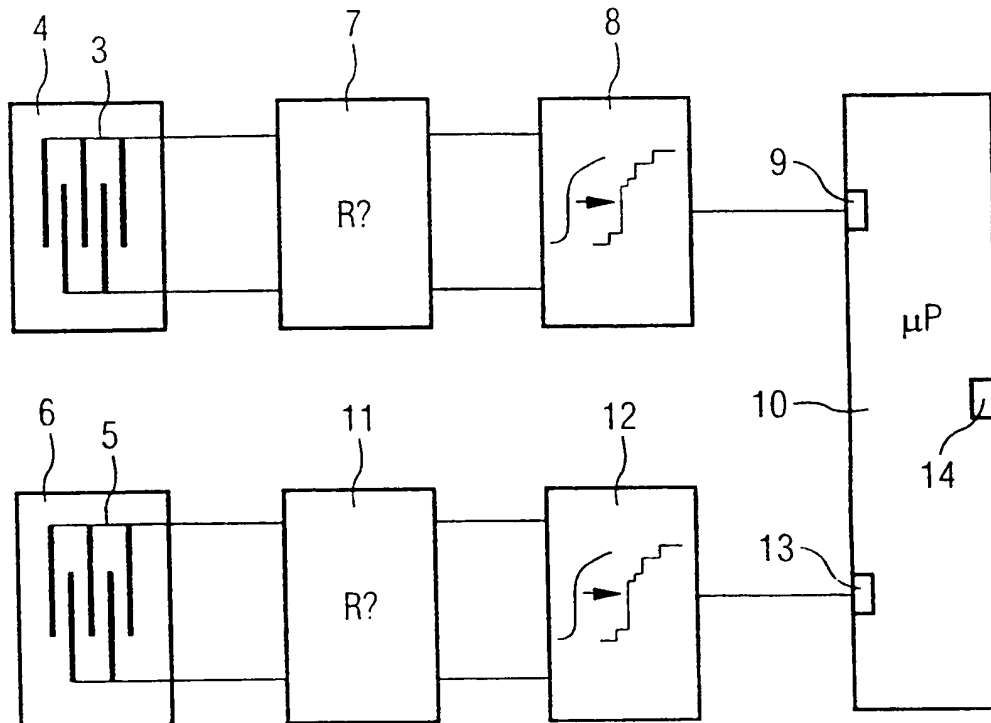
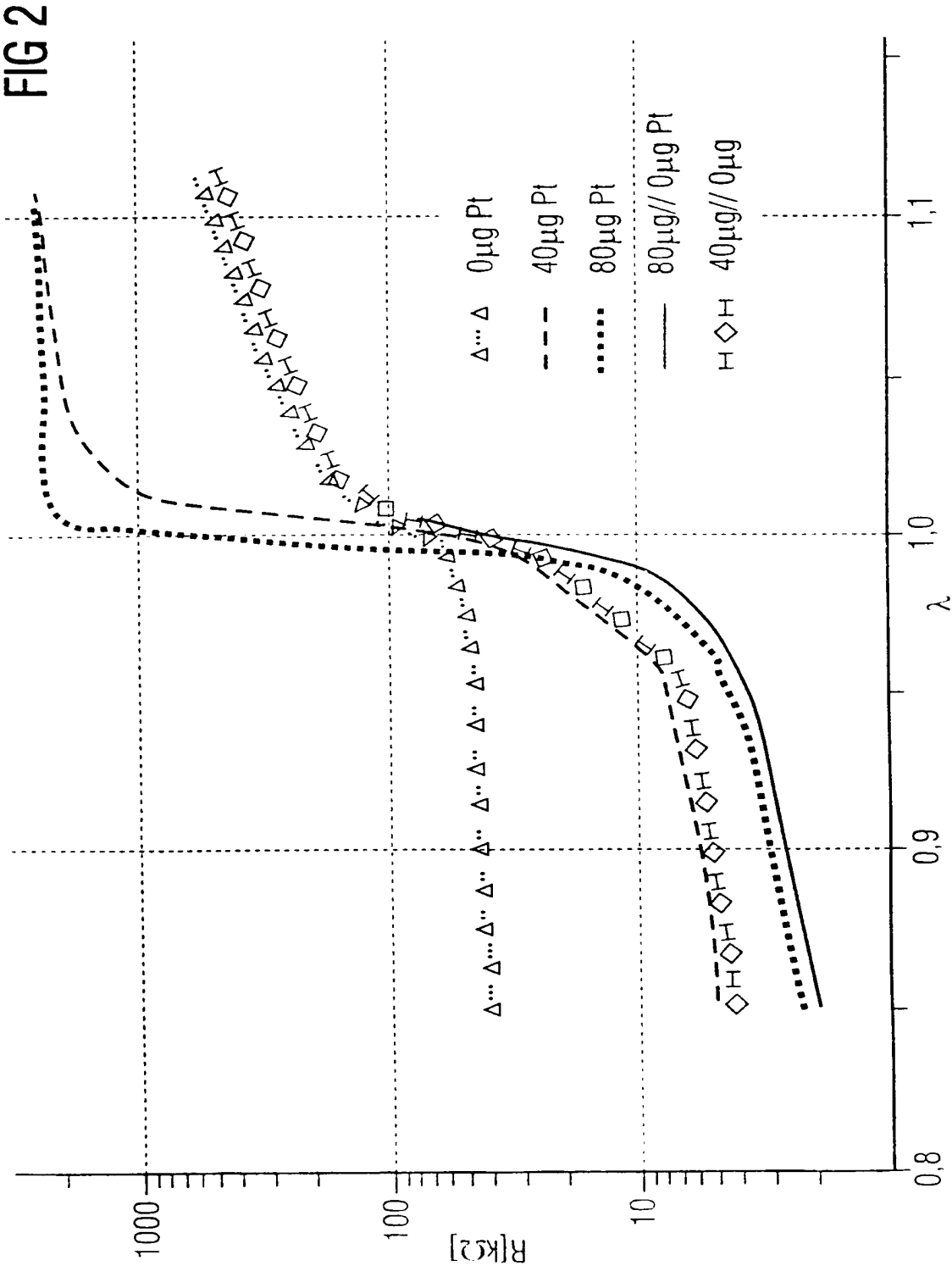


FIG 3









## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC1/DE 99/01201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 G01N27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 573 728 A (LOESCH ET AL.) 12 November 1996 (1996-11-12) column 3, line 61 - column 5, line 5; claim 8; figure 3 ----	1,9
Y	EP 0 001 512 A (FORD) 18 April 1979 (1979-04-18) abstract; claim 6; figure 4 ----	1,9
A	EP 0 603 945 A (ENIRICERCHE) 29 June 1994 (1994-06-29) abstract page 3, line 35 - line 56; figure 1 -----	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 1999

Date of mailing of the international search report

22/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/01201

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5573728 A	12-11-1996	FR 2692047 A AT 157450 T CA 2114633 A DE 69313406 D EP 0597078 A ES 2107036 T WO 9324827 A JP 7500916 T	10-12-1993 15-09-1997 09-12-1993 02-10-1997 18-05-1994 16-11-1997 09-12-1993 26-01-1995
EP 1512 A	18-04-1979	JP 54065099 A	25-05-1979
EP 603945 A	29-06-1994	IT 1256759 B AT 163092 T DE 69316862 D DE 69316862 T ES 2113480 T GR 3026284 T JP 6229963 A US 5400643 A	15-12-1995 15-02-1998 12-03-1998 03-09-1998 01-05-1998 30-06-1998 19-08-1994 28-03-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01201

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 G01N27/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 573 728 A (LOESCH ET AL.) 12. November 1996 (1996-11-12) Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 5, Zeile 5; Anspruch 8; Abbildung 3 ----	1,9
Y	EP 0 001 512 A (FORD) 18. April 1979 (1979-04-18) Zusammenfassung; Anspruch 6; Abbildung 4 ----	1,9
A	EP 0 603 945 A (ENIRICERCHÉ) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 35 - Zeile 56; Abbildung 1 -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kempf, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5573728	A	12-11-1996	FR	2692047 A	10-12-1993
			AT	157450 T	15-09-1997
			CA	2114633 A	09-12-1993
			DE	69313406 D	02-10-1997
			EP	0597078 A	18-05-1994
			ES	2107036 T	16-11-1997
			WO	9324827 A	09-12-1993
			JP	7500916 T	26-01-1995
-----					
EP 1512	A	18-04-1979	JP	54065099 A	25-05-1979
-----					
EP 603945	A	29-06-1994	IT	1256759 B	15-12-1995
			AT	163092 T	15-02-1998
			DE	69316862 D	12-03-1998
			DE	69316862 T	03-09-1998
			ES	2113480 T	01-05-1998
			GR	3026284 T	30-06-1998
			JP	6229963 A	19-08-1994
			US	5400643 A	28-03-1995
-----					